(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-119836

(43)公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

A 6 1 K 7/043

7/00

J

審査請求 未請求 請求項の数1 〇L (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平6-257117

(71)出願人 000004341

(22)出願日

平成6年(1994)10月21日

日本油脂株式会社 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72)発明者 中村 哲也

愛知県半田市東郷町4-4-1

(72)発明者 田坂 知久

愛知県知多郡武豊町字六貫山2-34

(72)発明者 福島 典幸

愛知県知多郡武豊町字西門8

(72)発明者 天谷 直之

愛知県知多郡武豊町字西門8

(74)代理人 弁理士 恩田 博宜

(54) 【発明の名称】 ネイル化粧用組成物

(57)【要約】

【目的】 爪自身の呼吸が充分にでき、爪の劣化、爪の 割れや塗布後の指のけだるさ等を解消できるネイル化粧 用組成物を提供する。また、硝酸イオンによるキサント プロテイン反応による爪の黄変化を防止できるネイル化 粧用組成物を提供する。

【構成】 ネイル化粧用組成物は、皮膜形成成分と添加 剤成分とを含有する。皮膜形成成分は、少なくとも一種 の含フッ素メタクリレートまたは含フッ素アクリレート より形成される含フッ素重合体部分と、非フッ素ビニル 型単量体より形成される非フッ素重合体部分からなるプ ロック共重合体を含有する。このプロック共重合体は、 ポリマーパーオキサイドを用い、非フッ素ビニル型単量 体と、含フッ素メタクリレートまたは含フッ素アクリレ ートを2段階で重合することにより得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 皮膜形成成分と添加剤成分とよりなるネイル化粧用組成物であって、

皮膜形成成分が、少なくとも一種の含フッ素メタクリレートまたは含フッ素アクリレートより形成される含フッ 索重合体部分と、非フッ素ピニル型単量体より形成され る非フッ素重合体部分とからなるプロック共重合体を含 有するネイル化粧用組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】この発明は、化粧用として指の爪に塗布するネイル化粧用組成物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】この種のネイル化粧用組成物は、皮膜形成成分、溶剤成分、着色成分、沈降防止成分などにより構成されている。このうち、皮膜形成成分としては、通常ニトロセルロースが用いられる。ネイル化粧用組成物は、剥がれにくいことが最も重要であるが、ニトロセルロースがこの性質を付与する。このニトロセルロースは、強膜の強度および光沢をも付与する。

【0003】溶剤成分としては、ハケ塗りを容易にし、 即効的に乾燥して、爪に美観を与えるために、低沸点の 溶剤が用いられる。着色成分としては、所望の色調の顔 料、色素、パール剤などが使用される。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、人間の皮膚が呼吸しているように、爪自身も呼吸しており、上記のような従来のネイル化粧用組成物は通気性に欠けるニトロセルロースを用いていることから、爪自身の呼吸が充分にできない。このため、爪の劣化、爪の割れや塗 30 布後の指のけだるさ等の問題が発生している。加えて、ニトロセルロース由来の硝酸イオンによるキサントプロテイン反応による爪の黄変化を生ずるという問題があった。

【0005】この発明は、このような従来技術の問題に 着目してなされたものである。その目的とするところ は、爪自身の呼吸が充分にでき、爪の劣化、爪の割れや 塗布後の指のけだるさ等を解消できるネイル化粧用組成 物を提供することにある。他の目的とするところは、硝 酸イオンによるキサントプロテイン反応による爪の黄変 40 化を防止できるネイル化粧用組成物を提供することにあ る。

[0006]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、この発明のネイル化粧用組成物では、皮膜形成成分と添加剤成分とよりなるネイル化粧用組成物であって、皮膜形成成分が、少なくとも一種の含フッ素メタクリレートまたは含フッ素アクリレートより形成される含フッ素重合体部分と、非フッ素ビニル型単量体より形成される非フッ素重合体部分とからなるプロック共重合体を含 50

有するものである。

【0007】以下に、この発明について詳細に説明する。まず、皮膜形成成分として含有されるブロック共重合体について述べる。ブロック共重合体の含フッ素重合体部分を形成する含フッ素メタクリレートまたは含フッ素アクリレートとしては、下記化学式化1~25に示される単量体があげられる。

[0008]

【化1】

10 CF₃ (CF₂) $_7$ CH₂ CH₂ OCOCH=CH₂

[0009]

【化2】CF₃ (CF₂)₄ CH₂ CH₂ OCOC (C

 H_3) = CH_2 [0010]

【化3】CF3 CH2 OCOCH=CH2

[0011]

【化4】

20

CF₃
CF (CF₂) ₆ (CH₂) ₉OCOCH=CH₂
CF₃

[0012]

【化5】

CF₃

CF (CF₂) 30 (CH₂) 30CO (CH₃) =CH₂

CF₃

[0013]

【化6】

CH₃
I
CF₃ (CF₂) 4CHOCOC (CH₃) =CH₂

[0014]

【化7】

HCF2 CF2 OCH2 CH2 OCOCH=CH2

[0015]

[化8]

 C_8 $F_{17}OCH_2$ CH_2 OCOC $(CH_3) = CH_2$

[0016]

【化9】

CFO (CH₂) ₅DCOCH=CH₂ CF₃

[0017]

[化10] CF_3 (CF_2) 4 OCH_2 CH_2 OCOC (CH_3) = CH_2

[0018]

【化11】

 C_2H_5 | H (CF₂) $_6COCOC$ (CH₃) =CH₂

[0019]

【化12】H (CF₂) 8 CH₂ OCOCH=CH₂

[0020]

【化13】H(CF₂)₄ CH₂ OCOCH=CH₂

[0021]

【化14】

H (CF₂)₆ CH₂ OCOC (CH₃) = CH₂

[0022]

【化15】 C_7 F_{15} CON (C_2 H_5) CH_2 OCOC (CH_3) = CH_2

[0023]

【化16】

 C_2 F_5 CON $(C_2$ H_5) CH_2 $OCOCH=CH_2$ [0024]

【化17】 $CF_3(CF_2)_2$ CON $(CH_3)CH$ (CH_3)

 $CH_2 \ OCOCH=CH_2$

[0025]

【化18】

CF₃ (CF₂) ₇CON (CH₂CH₂CH₃)

CH2CH2OCOC (CH3) =CH2

[0026]

【化19】 $CF_3(CF_2)_7$ SO_2 N $(CH_3)CH_2$ CH

 $_2$ OCOC (CH $_3$)=CH $_2$

[0027]

【化20】 CF3 (CF2)7 SO2 N (CH3) CH2 CH

 $_2$ OCOCH=CH $_2$

[0028]

[化21] C_8 $F_{17}SO_2$ N (CH_8) (CH_2) 10 OC

 $OCH = CH_2$

[0029]

[化22] C_2 F_5 SO_2 N $(C_2$ H_5) CH_2 CH_2

OCOC (CH_3)= CH_2

[0030]

【化23】C8 F17 SO2 N (CH3) (CH2) 4 OC

OCH=CH₂

[0031]

【化24】 C_2 F_5 SO_2 N $(C_3$ H_7) CH_2 CH_2

 $OCOC(CH_3) = CH_2$

[0032]

【0033】次に、非フッ素重合体部分を形成する非フキサイド結合が導入されたパーオキサイド結合含有重合 ッ素ピニル型単量体としては、アクリル酸メチルまたは50体が得られる。次に、第2工程において、第1工程の生

4

メタクリル酸メチル(以下、アクリルとメタクリルを (メタ) アクリルと総称する。]、(メタ) アクリル酸 エチル、(メタ) アクリル酸-n-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジ ル、(メタ) アクリル酸-n-プチル、(メタ) アクリ ル酸イソプチル、(メタ) アクリル酸-t-プチル、 (メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ) ア クリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メ タ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸シクロ 10 ヘキシル、(メタ) アクリル酸ペンジル、(メタ) アク リル酸-N, N-ジメチルアミノエチル等の(メタ)ア クリル酸エステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチ ルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルエ ステル、(メタ) アクリル酸-3-クロル-2-ヒドロ キシプロピルエステルのような(メタ)アクリル酸のヒ ドロキシエステル、(メタ)アクリル酸トリエチレング リコールエステル、(メタ)アクリル酸ジプロピレング リコールエステルのような(メタ)アクリル酸のポリエ チレングリコールやポリプロピレングリコールのエステ 20 ル、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレンな どの芳香族ビニル型単量体、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、 プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のカルボン 酸ピニルエステル、(メタ)アクリルアミド、N-メチ ロール (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メ タ) アクリルアミド、N-(メタ) アクリロイルモルホ リン、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホ ン酸等のアミド基含有ビニル系単量体、(メタ)アクリ ル酸、イタコン酸等があげられる。

【0034】これらのうち、(メタ) アクリル酸エステ 30 ル、(メタ) アクリル酸のヒドロキシエステル、(メタ) アクリル酸のヒドロキシエステル、(メタ) アクリル酸のポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールのエステル、カルボン酸ビニルエステル、(メタ) アクリルアミド、N, Nージメチル(メタ) アクリルアミド等が、重合性が良好で、生体に対する刺激がない点で好ましい。

【0035】ブロック共重合体は、ポリマーパーオキサイドを用い、通常の塊状重合法、懸濁重合法、溶液重合法、エマルジョン重合法により効率良く得られる。例えば、溶液重合法の場合、第1工程でフッ素を含有しない重合体部分を形成する非フッ素ピニル型単量体を、第2工程で含フッ素重合体部分を形成する含フッ素メタクリレートまたは含フッ素アクリレートを使用し、2段階で重合を行うことによりブロック共重合体が容易に得られる。

【0036】すなわち、まず第1工程において、ポリマーパーオキサイドを重合開始剤とし、非フッ素ビニル型 単量体を溶液中で重合することにより、連鎖中にパーオキサイド結合が導入されたパーオキサイド結合含有重合 体が得られる。次に 第2工程において 第1工程の生 成溶液中に含フッ素メタクリレートまたは含フッ素アク リレートを加えて重合を行うと、パーオキサイド結合含 有重合体がパーオキサイド結合において開裂し、効率良 くプロック共重合体が得られる。

【0037】なお、上記のような2段階重合において、 第1工程で含フッ素メタクリレートまたは含フッ素アク リレートを用い、第2工程で非フッ素ビニル型単量体を*

 $-(COR_1 CO_2 R_2 OCOR_1 COOO)_{u} - \cdots (1)$

式中、R1 は炭素数1~18のアルキレン基、もしくは 置換アルキレン基、炭素数3~15のシクロアルキレン 10 基、もしくは置換シクロアルキレン基、またはフェニレ ン基、もしくは置換フェニレン基、R2 は炭素数2~1 0のアルキレン基、もしくは置換アルキレン基、

[0040]

【化27】 - (C (R₃) HCH₂ O) _n R₄ -式中、R3 は水素原子、もしくはメチル基、R4 は炭素 数2~10のアルキレン基もしくは置換アルキレン基、 m=1~13である。

[0041]

- (COR₁ COOOC (CH₃) ₂ R₅ C (CH₃) ₂ OO) _n -

式中、R: は前記一般式(1)中のR: と同じ基であ **★** [0046] る。Rs はエチレン基、フェニレン基、もしくはアセチ 【化31】 レン基を表す。また、n=2~30である。

(CH₃) $_3$ COO (COR₁ COOO) $_n$ C (CH₃) $_3$ ··· (3)

式中、R: は前記一般式(1)中のR: と同じ基であ ☆【0047】 る。また、n=2~30である。 ☆ 【化32】

- (COR1 COOOC (CH3) 2 CH2 CH2 -

式中、R: は前記一般式(1)中のR: と同じ基であ 30◆式中、R: は前記一般式(1)中のR: と同じ基であ る。また、 $n=2\sim30$ である。 る。また、 $n=2\sim30$ である。

[0048]

[化33] - (COR1 COOO) □ - ··· (5) ◆

+C (CH₃) 2 ---(C)---C (CH₃) 200C0CH (X) CH₂C000}-

[0050]

 \cdots (6)

式中、Xは水素原子、メチル基、塩素原子を表す。ま * [0051] た、 $n=2\sim30$ である。 【化35】

> - (C (R₆)₂ R₅ C (R₆)₂ OOCONHR₁ NHCO- $- (OCH₂ CR₇ H) POCONHR₁ NHCOOO) - - \cdot \cdot \cdot (7)$

式中、R: は前記一般式(1)中のR: と同じ基であ る。Rs は前記一般式(2)中のRs と同じ基である。 R₆、R₇は水素原子又はメチル基を表す。また、n= $2 \sim 30$, $p = 1 \sim 100$ rbs.

【0052】前記一般式(1)で表されるポリマーパー オキサイドの具体例としては、以下の化36~化51で 示されるものがあげられる。いずれの式においても、n

【化36】

[0054] 【化37】

0 0 0 0 0 +C (CH2) 4CO (CH2) 8OC (CH2) 4COO+

[0053] 50

*用いてもよい。

【0038】第1工程で用いるポリマーパーオキサイド とは、1分子中に2個以上のペルオキシ結合を有する化 合物であり、例えば以下に一般式(1)~(7)で示さ れる構造を有するものである。

[0039]

【化26】

※【化28】

—(○)— C (CH₃) 2 —(○)—

【0042】または、

[0043]

【化29】

【0044】を表す。また、n=2~30である。

[0045]

【化30】

 $\cdot \cdot \cdot (2)$

-C (CH₃)₂ OOCOR₁ COOO)₀ - · · · (4)

[0049]

【化34】

(5) 7 [0055] * [0057] 【化38】 【化40】 0 0 0 +C (CH₂) 4COCH (CH₃) CH₂OC (CH₂) 4COO}-4CO (CH2) 2O (CH2) 2OC (CH2) 4COO}₁ [0058] [0056] 【化41】 【化39】 0 0 U U +C (CH₂) 4CO (CH₂) 4OC (CH₂) 4COO}, +C (CH₂) 4CO (CH₂) 2O (CH₂) 2O (CH₂) 2OC (CH₂) 4COO}-※ ※ 【化42】 [0059] 0 0 0 +C (CH₂) 4C -(CH₂CH₂O) 1 C (CH₂) 4COO) 1 [0060] ★ 0 0 0 (CH₂) 20 (CH₂) 20C (CH₂) 10C00}n 【化43】 +C (CH⁵) ¹⁰CO (CH⁵) ⁵OC (CH⁵) ¹⁰COO]² [0062] [0061] 【化45】 【化44】 +C (CH₂) 10CO (CH₂) 2O (CH₂) 2O (CH₂) 2OC (CH₂) 10COO ☆ ☆【化46】 [0063] +C -(CH₃) ₂ -(CH₃) 2 [0064] 0 0 ,CO-(H)-C (CH3) 2-(H)- OC (O-COO}-, [0065] *【化48】 -{C (CH₂) 3CH (CH₂) 8CO (CH₂) 8CO (CH₂) 8CH (CH₂) 8CO (CH₂) 8CO (CH₂) 8CH (CH₂) 8COO} CH₂CH₃ CH₂CH₃ [0066] 0 0 CH₃ 0 0 +C (CH₂) 4C0CH²CCH²OC (CH₂) 4C00}-【化49】 40 0 ⟨H⟩- CO (CH₂) 20C-⟨H⟩-COO}n 【0069】これらのうち、分解温度が低温過ぎたり、 [0067] 髙温過ぎたり、製造上の困難を伴うものでない、 【化50】 化36~45、48、51で示されるポリマーパーオキ COOCH₃ COOCH₃ サイドが好適である。

> 【0070】また、前記一般式(2)で表されるポリマ ーパーオキサイドの具体例としては、以下の化52~化 63に示される化合物があげられる。いずれの式におい ても、 $n=2\sim30$ である。

[0071]

[0068]

【化51】

[1比54] 0 0 CH₃ CH +C (CH₂) ₄COOC−C≡C−CO CH₃ CH

[0072] [化53]

> 0 0 CH₃ CH₃ +C (CH₂) 10COOCCH₂CH₂COO}n CH₃ CH₃

[0074] [化55]

* [0073]

(6)

CU3

0 0 CH₃ CH₃ -{C (CH₂) 10COOC-C≡C-COO}n CH₃ CH₃

【0075】 【化56】

O CH₃ CH₃
-{C (CH₂) ₅CH (CH₂) ₅COOCCH₂CH₂COO}-,
CH₂CH₃ CH₃ CH₃

0 0 CH₃ CH₃ fC-(()) COOC-C=C-COO}¬ CH₃ CH₃

[0076]

【化57】

0 CH₃ CH₃ -{C (CH₂) ₅CH (CH₂) ₅COOC-C≡C-COO}-, CH₂CH₃ CH₃ CH₃ 20 [0081] 【化62】

COOCH₃

O CH₃ CH₃

COOCCH₂CH₂COO₂CH₃

CH₃ CH₃

[0077]

【化58】

0. 0 CH₃ CH₃ +C-(H)-C00CCH₂CH₂C00}-, CH₃ CH₃ 【化63】

30

[0082]

COOCH₃

COOC-C≡C-COO},

CH₃

CH₃

CH₃

CH₃

【0083】これらのうち、前記と同様の理由で一般式

化52、53、56、61及び62で示されるポリマーパーオキサイドが好適である。さらに、前記一般式(3)で表されるポリマーパーオキサイドの具体例としては、以下の化64~化69に示される化合物があげられる。いずれの式においても、 $n=2\sim30$ である。

[0078]

【化59】

O O CH₃ CH₃ -{C-(H)-C00C-C≡C-C00}-CH₃ CH₃

[0079]

【化60】

0 0 CH₃ CH₃ -tC - COOCCH₂CH₂COO}, CH₃ CH₃ 40 [0084]

【化64】

CH₃ 0 0 CH₃ CH₃-C-00-{C (CH₂) 4C00}-C-CH₂ CH₃ CH₃

[0080]

【化61】

【0085】 【化65】

CH₃ Q Q CH₃
CH₃-C-00+C (CH₂) 10C001-C-CH₃
CH₃ CH₃

[0086] 【化66】

CH₃ Q · · D CH₃ CH₃-C-00+C (CH₂) ₃CH (CH₂) ₅C00}-C-CH₃ CH₃ CH₂CH₃ CH₃

[0087] 【化67]

> CH₃ Q Q CH₃ CH₃-C-00+C-(H)-C00}-CH₃ CH₃ CH₃

[0088] [化68]

CH₃ Q CH₃
CH₃-C-00+C-(CH₃
CH₃-C-CH₃
CH₃

[0089] 【化69]

COOCH₃

CH₃ Q Q CH₃

CH₃-C-OO+C COO₂-C-CH₃

CH₃
CH₃
CH₃

O CH₃ CH₃ O O CH₃ CH₃ O O O CH₂CH₂ COOC (CH₂) 5CH (CH₂) 6COO+n CH₂CH₃ CH₃ CH₃

[0094] [化73]

0 0 CH₃ CH₃ 0 0 +C-(H)-C00C-CH₂CH₂-C00C-(H)-C00}-CH₃ CH₃

[0095] [化74]

> 0 0 CH₃ CH₃ 0 0 +C-O>COOC-CH₂CH₂-COOC-O>-COO}-,

【0096】 【化75】 12

*【0090】これらのうち、前述の理由で一般式化64~66で示されるポリマーパーオキサイドが好適である。また、前記一般式(4)で表されるポリマーパーオキサイドの具体例としては、以下の化70~化75に示される化合物があげられる。いずれの式においても、n=2~30である。

[0091]

【化70】

0 0 CH₃ CH₃ 0 0 +C (CH₂) 4COOC-CH₂CH₂-COOC (CH₂) 4COO}₁ CH₃ CH₃

[0092] 【化71】

0 0 CH₃ CH₃ 0 0 +C (CH₂) 10COOC - CH₂CH₂ - COOC (CH₂) 10COO}, CH₃ CH₃

[0093] 20 【化72】

COOCH₃ CH₃ C COOCH₃

COOC-CH₂CH₂-COOC COO₂CH₃ CH₃

【0097】これらのうち、前述の理由で一般式化70 $40\sim72$ で示されるポリマーパーオキサイドが好適である。加えて、前記一般式(5)で表されるポリマーパーオキサイドの具体例としては、以下の化76 \sim 化83に示される化合物があげられる。いずれの式においても、 $n=2\sim30$ である。

【0098】 【化76】

> 0 +C (CH2) aCH (CH2) aCOO},

[0113]

14

13 [0099] *【0106】これらのうち、前述の理由で一般式化76 【化77] で示されるポリマーパーオキサイドが好適である。ま 0 0 +C (CH₂) 4COO]₁ た、前記一般式(6)で表されるポリマーパーオキサイ ドの具体例としては、以下の化84~化86に示される [0100] 化合物があげられ、好適に使用される。いずれの式にお 【化78】 いても、 $n=2\sim30$ である。 [0107] 【化84】 [0101] 【化79】 10 0 0 -{C (CH₂) ₀COO}-[0108] [0102] 【化85】 【化80】 CH₃ [0103] [0109] 【化81】 【化86】 20 [0104] 【化82】 【0110】さらに、前記一般式(7)で表されるポリ マーパーオキサイドの具体例としては、以下の化87~ 化94に示される化合物があげられる。いずれの式にお いても、 $n=2\sim30$ である。 [0105] [0111] 【化83】 30 【化87】 COOCH₃ CH³ CH³ D -CH3 CH3 D ĆH₃ ĊH₃ [0112] ※ ※ 【化88】 +¢-c≡c-ċooċnн-⟨H

【0119】これらのうち、前述の理由で一般式化87、89、91、93で示されるポリマーパーオキサイドが好適である。以上のポリマーパーオキサイドは、使用に際し、1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0120】第1工程で用いるポリマーパーオキサイドの量は、単量体100重量部に対して通常0.5~20 重量部、重合温度は60~130℃、重合時間は2~1 0時間程度である。第2工程での重合温度は60~14 0℃、重合時間は3~15時間程度である。

【0121】このプロック共重合体中の含フッ素重合体部分と、非フッ素重合体部分の割合は、重量比で1/19~19/1の範囲が好ましく、1/9~9~1の範囲がさらに好ましい。含フッ素重合体部分の割合が1/19未満では、後述する酸素透過係数が小さくなりすぎ

て、爪の劣化等が生じ、19/1を越えると、重合時に 沈澱を生じ、製造が困難となる。

【0122】このようにして得られるプロック共重合体は、爪の劣化、爪の割れや塗布後の指のけだるさ等を防40 止するため、酸素透過係数が1×10⁻¹⁰ (cm³(STP)・cm/cm²・sec・cmIg) (25℃)以上であることが望ましい。この酸素透過係数は、高分子の気体透過性を評価する方法として用いられている高真空法による気体透過性測定方法によるものである。

【0123】すなわち、平滑なシャーレにプロック共重合体溶液を入れ、ゆっくりと溶剤を蒸発させて欠陥のない厚さ 50μ m程度のフィルムを作製し、充分減圧乾燥させた後、酸素透過性を測定する。この酸素透過係数は大きいほどよいが、その上限はシリコーンゴムで 6×10^{-8} [cm³(STP)・cm/cm²・sec・cmHg]、ポリトリメ

1010

チルシリルプロピンが5×10⁻⁷ (cm³ (STP)・cm/cm² ・sec ・cmHg〕である。なお、プロック共重合体中のフ ッ素含量が高いほど酸素透過性は高くなる。

【0124】次に、添加剤成分は溶剤、顔料、染料、パ ール剤、香料などが含まれる。溶剤はネイル化粧用組成 物を爪に塗布後、早期に蒸発させるため、沸点が150 ℃以下の低沸点溶剤が望ましい。この低沸点溶剤として は、例えばエチルアルコール、プロピルアルコール、2 プロピルアルコール、1 – プチルアルコール、2 – プ チルアルコール、2-メチル-1-プロパノール、2- 10 メチルー2ープロパノール、1ーペンタノール、2ーペ ンタノール、3-ペンタノール、シクロペンタノール、 2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、シクロヘキサノ ール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセト ン、2-プタノン、3-メチル-2-プタノン、2-ペ ンタノン、3-ペンタノン、2-メチル-3-ペンタノ ン、3-メチル-2-ペンタノン、4-メチル-2-ペ ンタノン、2, 4-ジメチル-3-ペンタノン、4, 4 -ジメチル-2-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘ キサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-20 ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-メ チルー3-ヘキサノン、5-メチル-2-ヘキサノン、 5-メチル-3-ヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチ ル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸プチル、ト リメチル酢酸メチル、酢酸イソプチル、酢酸 secープチ ル、酢酸ペンチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチ*

メチルエチルケトン

キシレン

メタクリル酸メチル

メタクリル酸プチル

下式で示されるポリマーパーオキサイド

- [CO (CH₂)₄ COO (C₂ H₄ O)₃ CO (CH₂)₄ COOO]₁₀-

B) プロック共重合体の製造

温度計、撹拌機および還流冷却器を備えた反応器に、下※

上記A)で得られた重合溶液

 $CH_2 = CHCOO(C_2 H_4)_2 (CF_2)_7 CF_3$

メチルエチルケトン

これに、窒素ガスを吹き込みながら、70℃に加熱し、 6時間重合反応を行った。その結果、プロック共重合体 40 部、アセトン10重量部、エタノール10重量部、イソ を34.5重量%含む半透明青白色の重合体分散液を得 た。

【0129】プロック共重合体中の含フッ素単量体の割 合、すなわちプロック共重合体中の含フッ素重合体部分 の比率は、49.8%であった。また、このプロック共 重合体の酸素透過係数は、2.37×10⁻⁹ (cm³ (STP)・cm /cm² ·sec ·cmHg) であった。

【0130】C)ネイル化粧用組成物の調製

上記のようにして得られたプロック共重合体35重量

*ル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロ ピオン酸プチル、プロピオン酸イソプチル、プロピオン 酸tertープチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピ ル、酪酸イソプロピル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチ ル、2-メチル-酪酸メチル、カプロン酸メチル、トル エン、エチルベンゼン、キシレン等があげられる。これ

らの低沸点溶剤は、1種または2種以上が使用される。

18

【0125】この低沸点溶剤の含有量は30~90重量 %が好ましく、50~80重量%がさらに好ましい。さ らに、添加成分として、例えばアクリル系、スチレン 系、ウレタン系、エポキシ系、塩ビ系、酢ビ系等の樹脂 を配合してもよい。これらの樹脂は、水可溶性樹脂、エ マルジョン系樹脂、溶剤可溶性樹脂等のあらゆる性状で 使用される。

[0126]

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げてこの発 明をさらに具体的に説明する。

(実施例1)

A)パーオキサイド結合含有重合体の製造

温度計、撹拌機および還流冷却器を備えた反応器に、キ シレン300重量部を仕込み、窒素ガスを吹き込みなが ら70℃に加熱した。これに、下記組成の混合液を2時 間かけて仕込んだ。その後、3.5時間重合反応を行 い、パーオキサイド結合含有重合体を34.3重量%有 する溶液を得た。

[0127]

150重量部

49 重量部

120重量部

120重量部

35重量部

※記混合溶液を仕込んだ。

[0128]

140重量部

43 重量部

80重量部

部、酢酸n-プチル25重量部、酢酸エチル15重量 プロピルアルコール5重量部、さらに酸化防止剤、沈降 防止剤、着色料等を適宜添加してネイル化粧用組成物を 得た。

【0131】D) ネイル化粧用組成物の評価

10人の女性モニターにより、ネイル化粧用組成物の皮 膜形成性、装用感、長期間使用後の爪の損傷性を調べ、 次に示す評価基準で評価した。その結果を表1に示し た。

[0132]

10人の女性モニター中8人が良いと感じた場合

10人の女性モニター中5人が良いと感じた場合

Δ

10人の女性モニター中5人未満の人が良いと感じた場合 X

(実施例2) 実施例1のプロック共重合体を以下の方法 *【0133】温度計、撹拌機および還流冷却器を備えた により得られたプロック共重合体に代える以外は、実施 例1と同様にしてネイル化粧用組成物を調製した。

実施例1のA)で得られた重合溶液

 $CH_2 = CHCOO(C_2 H_4)_2 (CF_2)_7 CF_3$

反応器に、下記混合溶液を仕込んだ。

120重量部 9. 1 重量部

19.6重量部

これに、窒素ガスを吹き込みながら、70℃に加熱し、 4時間重合反応を行った。その結果、プロック共重合体 10 cm/cm² ・sec ・cmHg〕であった。 を34.3重畳%含む半透明青白色の重合体分散液を得 た。

キシレン

【0134】プロック共重合体中の含フッ素単量体の割 合、すなわちプロック共重合体中の含フッ素重合体部分 の比率は、19.7%であった。また、このプロック共※

実施例1のA)で得られた重合溶液

 $CH_2 = CHCOO(C_2 H_4)_2 (CF_2)_7 CF_3$

メチルエチルケトン

これに、窒素ガスを吹き込みながら、70℃に加熱し、 6時間重合反応を行った。その結果、プロック共重合体 20 2 ·sec ·cmHg〕であった。 を34.5重畳%含む半透明青白色の重合体分散液を得

【0136】プロック共重合体中の含フッ素単量体の割 合、すなわちブロック共重合体中の含フッ素重合体部分 の比率は、59.2%であった。また、ブロック共重合★

実施例1のA)で得られた重合溶液

 $CH_2 = CHCOOCH_2$ (CF₂)₈ H

キシレン

これに、窒素ガスを吹き込みながら、70℃に加熱し、 4時間重合反応を行った。その結果、プロック共重合体 30 2 ·sec ·cmHg〕であった。 を34.1重量%含む半透明青白色の重合体分散液を得

【0138】プロック共重合体中の含フッ素単量体の割 合、すなわちプロック共重合体中の含フッ素重合体部分 の比率は、49.2%であった。また、プロック共重合☆

実施例1のA)で得られた重合溶液

 $CH_2 = C (CH_3) COOCH_2 (CF_2)_6 H$

メチルエチルケトン

これに、窒素ガスを吹き込みながら、70℃に加熱し、 6時間重合反応を行った。その結果、プロック共重合体 40 イル化粧用組成物を得た。この組成物について、実施例 を34.5重量%含む半透明青白色の重合体分散液を得 た。

【0140】プロック共重合体中の含フッ素単量体の割 合、すなわちプロック共重合体中の含フッ素重合体部分 の比率は、49.2%であった。また、プロック共重合 体の酸素透過係数は、1.77×10⁻⁹ [cm³(STP)・cm/cm ² · sec · cmHg) であった。

(実施例6) 実施例1の組成物において、プロック共重 合体20重畳部、酢酸n-プチル30重量部、アセトン 25重量部、エタノール15重量部、イソプロピルアル 50 合量を以下のように代えてブロック共重合体を得た。

※重合体の酸素透過係数は、3.17×10⁻¹⁰ (cm³ (STP)・

(実施例3) 実施例1のプロック共重合体を、以下の方 法により得られたプロック共重合体に代える以外は、実 施例1と同様にしてネイル化粧用組成物を調製した。

【0135】温度計、撹拌機および還流冷却器を備えた 反応器に、下記混合溶液を仕込んだ。

100重量部

45重量部

70重量部

★体の酸素透過係数は、3.18×10⁻⁹ (cm³ (STP)・cm/cm

(実施例4) 実施例1のプロック共重合体を、以下の方 法により得られたプロック共重合体に代える以外は、実 施例1と同様にしてネイル化粧用組成物を調製した。

【0137】温度計、撹拌機および還流冷却器を備えた 反応器に、下記混合溶液を仕込んだ。

100重量部

30重量部

41 重量部

☆体の酸素透過係数は、3.00×10-9 (cm³ (STP)・cm/cm

(実施例5) 実施例1のプロック共重合体を、以下の方 法により得られたプロック共重合体に代える以外は、実 施例1と同様にしてネイル化粧用組成物を調製した。

【0139】温度計、撹拌機および還流冷却器を備えた 反応器に、下記混合溶液を仕込んだ。

100重量部

30重量部

41重量部

コール10重量部に代える以外は、実施例1と同様にネ 1と同様にして、試験を行った。その結果を表1に示し た。

(実施例7) 実施例1の組成物において、プロック共重 合体40重量部、トルエン15重量部、酢酸エチル20 重量部、アセトン15重量部、エタノール10重量部に 代える以外は、実施例1と同様にネイル化粧用組成物を 得た。この組成物について、実施例1と同様にして、試 験を行った。その結果を表1に示した。

(実施例8) 実施例1において、単量体および溶剤の配

20

[0141]

 $CH_2 = CHCOO(C_2 H_4)_2 (CF_2)_7 CF_3$ 1.5 重量部

メチルエチルケトン

3 重量部

その結果、プロック共重合体を32.3重量%含む重合 体溶液を得た。このプロック共重合体溶液を用い、実施 例1と同様にしてネイル化粧用組成物を調製した。

(比較例1) 実施例1のプロック共重合体を、以下の方 法により得られた共重合体に代える以外は、実施例1と 同様にしてネイル化粧用組成物を調製した。

> メチルエチルケトン メタクリル酸メチル メタクリル酸プチル

 $CH_2 = CHCOO(C_2 H_4)_2 (CF_2)_7 CF_3$ CH₃ (CH₂)₃ CH (C₂ H₅) COOO-t-Bu 4 重量部

これを、さらに75℃で5時間、50℃で3時間重合反 応を行って、重合体を49.5重量%含む半透明白色の 重合体溶液を得た。

(比較例2) ニトロセルロース100重量部、酢酸エチ ル50重量部、トルエン50重量部、さらに酸化防止 剤、沈降防止剤、着色料等を適宜添加してネイル化粧用 20 下にその効果とともに記載する。 組成物を得た。この組成物について、実施例1と同様に 評価を行った。その結果を表1に示した。

[0144]

【表1】

	皮膜形成性	装用感	長期間使用後の 爪の損傷性
実施例1	0	0	0
実施例2	0	Δ	Δ
実施例3	0	0	0
実施例 4	0	0	0
実施例 5	0	0	Δ
実施例 6	0	0	0
実施例 7	0	0	0
実施例 8	0	Δ	Δ
比較例1	0	Δ	×
比較例2	0	×	×

【0145】表1に示したように、実施例1~8のネイ 40 ル化粧用組成物は、皮膜形成性に優れるとともに、皮膜 の表面が滑らかで装用感も良好である。しかも、長期間 使用後の爪の損傷性が防止される。一方、フッ素含有の ランダム共重合体を用いた場合(比較例1)、長期間使 用後の爪の損傷性が大きい。また、ニトロセルロースを 用いた場合(比較例2)、装用感が悪く、しかも長期間 使用後の爪の損傷性が大きい。

*【0142】温度計、撹拌機および還流冷却器を備えた 反応器に、メチルエチルケトン60重量部を仕込み、窒 素ガスを吹き込みながら、75℃に加熱し、それに下記 混合溶液を2時間かけて供給した。

22

[0143]

40重量部 24 重量部 24重量部 48重量部

【0146】ちなみに、シリコーン系の共重合体を用い たネイル化粧用組成物は、この発明のフッ素系プロック 共重合体と比べて、成膜性が悪く、形成された皮膜の表 面が滑らかではない。

【0147】なお、請求項以外の技術的思想につき、以

- (1) ブロック共重合体の酸素透過係数が1×10⁻¹⁰ (cm³ (STP)・cm/cm² · sec · cmHg) (25℃) 以上で ある請求項1に記載のネイル化粧用組成物。この構成に よれば、爪自身の呼吸を充分に図ることができ、爪の劣 化、爪の割れや塗布後の指のけだるさ等を効果的に解消 することができる。
- (2) プロック共重合体は、ポリマーパーオキサイドを 用い、含フッ素メタクリレートもしくは含フッ素アクリ レートまたは非フッ素ビニル型単量体を重合してパーオ 30 キサイド結合含有ビニル重合体を得、これに非フッ素ビ ニル型単量体または含フッ素メタクリレートもしくは含 フッ素アクリレートを重合して得られたものである請求 項1に記載のネイル化粧用組成物。このように構成すれ ば、ブロック共重合体を容易に、しかも高いブロック率 で得ることができる。
 - (3) 添加剤成分が低沸点溶剤を含有するものである請 求項1に記載のネイル化粧用組成物。このように構成す れば、このネイル化粧用組成物を爪に塗布した後の乾燥 を速やかに行うことができる。

[0148]

【発明の効果】以上詳述したように、この発明のネイル 化粧用組成物によれば、爪自身の呼吸が充分にでき、爪 の劣化、爪の割れや塗布後の指のけだるさ等を解消する ことができる。加えて、硝酸イオンによるキサントプロ テイン反応による爪の黄変化を効果的に防止することが できる。